

FERROELECTRIC VINYLIDENE FLUORIDE POLYMER FILM AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP11333924

Publication date: 1999-12-07

Inventor: KANEMOTO TETSUO; OTSU OSAMU; SHIMO YOSHIYUKI; MUTO AKIO

Applicant: NIPPON MITSUBISHI OIL CORP

Classification:

- international: **C08J7/00; B29C47/14; B29C55/18; B29K27/12; B29L7/00; B29L31/34; C08J7/00; B29C47/14; B29C55/18; C08J7/00; (IPC1-7): C08J7/00; B29C55/18; B29C47/14; B29K27/12; B29L7/00; B29L31/34**

- european:

Application number: JP19980145798 19980527

Priority number(s): JP19980145798 19980527

Report a data error here

Abstract of JP11333924

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ferroelectric vinylidene fluoride polymer film having high residual polarity and electric field resistance and a method for producing the same. **SOLUTION:** A process wherein a ferroelectric vinyl fluoride polymer film having residual polarity of 100-130 mC/m<2> and electric field resistance of 85-100 MV/m and a vinylidene fluoride polymer are dissolved to form a gelled film and this gelled film is dried to be stretched at 100-130 deg.C under pressure and a process performing poling processing at least either one of stages before, during and after stretching are provided.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-333924

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
B 2 9 C 55/18		B 2 9 C 55/18	
47/14		47/14	
// C 0 8 J 7/00	CEW	C 0 8 J 7/00	CEW
	3 0 2		3 0 2
B 2 9 K 27:12			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-145798

(22) 出願日 平成10年(1998)5月27日

(71) 出願人 000004444

日石三菱株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72) 発明者 金元 哲夫

埼玉県狭山市入間川1414-34

(72) 発明者 大津 修

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 霜 義之

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 酒井 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強誘電性フッ化ビニリデンポリマーフィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い残留分極及び抗電場を有する強誘電性フッ化ビニリデンポリマーフィルム及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 残留分極が $100\text{mC}/\text{m}^2 \sim 130\text{mC}/\text{m}^2$ であり、且つ抗電場が $85\text{MV}/\text{m} \sim 100\text{MV}/\text{m}$ である強誘電性フッ化ビニリデンポリマーフィルム、及びフッ化ビニリデンポリマーを溶媒に溶解したのちゲル化フィルムを作製し、当該ゲル化フィルムを乾燥したのち、 $100^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ の温度において圧力を加えながら延伸する工程、及び延伸前、延伸時又は延伸後の少なくともいずれかの段階でポーリング処理を行う工程を含むことを特徴とするフッ化ビニリデンポリマー成型体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 残留分極が $100\text{mC}/\text{m}^2 \sim 130\text{mC}/\text{m}^2$ であり、且つ抗電場が $85\text{MV}/\text{m} \sim 100\text{MV}/\text{m}$ である強誘電性フッ化ビニリデンポリマーフィルム。

【請求項2】 フッ化ビニリデンポリマーを溶媒に溶解したのちゲル化フィルムを作製し、当該ゲル化フィルムを乾燥したのち、 $100^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ の温度において圧力を加えながら延伸する工程、及び延伸前、延伸時又は延伸後の少なくともいずれかの段階でポーリング処理を行う工程を含むことを特徴とするフッ化ビニリデンポリマー成型体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メモリー材料、各種センサー素子、音響素子等として用いることのできる新規な強誘電性フッ化ビニリデンポリマーフィルム、及びこれらの材料、素子等を製造することができる、フッ化ビニリデンポリマー成型体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)系の強誘電性フィルムとしては、もっぱら、3フッ化エチレンや4フッ化エチレン、あるいは、6フッ化エチレン等のコポリマーを用いて工業的に製造されている。これは、これらのコポリマーを原料とした場合、強誘電性を発現する β 型結晶を形成しやすく、フッ化ビニリデンのホモポリマーと比較し容易に強誘電性を有するフィルムが作れるためである。しかし、市販されているコポリマーを原料とする強誘電性フィルムは、抗電場が $40\text{MV}/\text{m}$ 程度に過ぎない。

【0003】一方、フッ化ビニリデンのホモポリマーを原料とした強誘電性フィルムも提案されている。例えば、フッ化ビニリデンホモポリマー原料を熔融させTダイ法、インフレーション法等によりフィルム化させ、 100°C 未満の温度において引張り延伸を行った試料をポーリング処理し強誘電性フィルムとする方法が提案されている(Journal of Plastic Film & Sheeting, vol4-April(1988) p123-129)。この方法によれば、得られたフィルムの残留分極及び抗電場は各々 $60\text{mC}/\text{m}^2$ 及び $50\text{MV}/\text{m}$ と報告されている。

【0004】また、別の方法として、フッ化ビニリデンホモポリマーのフィルムを延伸した後に高温高圧下で熱処理し強誘電性を有するフィルムを作製することが試みられている(J. Appl. Phys., vol79, No.4, 15 February, p2016-2022 (1996))。この方法によれば、残留分極及び抗電場はそれぞれ $100\text{mC}/\text{m}^2$ と $75\text{MV}/\text{m}$ の値を得たものの、より高性能の素子等の材料としては、より高い残留分極及び抗電場を有するフィルムが求められている。さらに、この方法により得られるフィルムは、その厚みが $0.1 \sim 0.2\mu\text{m}$ と極薄であるため、産業上の用途としてその取り扱いに問題が残るとともに、高温高圧下で作製す

るために特別な高価な設備を必要とする問題が残されている。

【0005】さらに、フッ化ビニリデンホモポリマーをシクロヘキサノンに溶解し、 0°C においてゲルを形成したフィルムの延伸試料は強誘電特性を示すことが報告されている(高分子学会平成9年年次会予稿集vol.46, No.4, P639)。しかし、センサー等の用途に使用するために、より高い物性のものが求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高い残留分極及び抗電場を有する強誘電性フッ化ビニリデンポリマーフィルムを提供することにある。

【0007】本発明の別の目的は、高い残留分極及び抗電場を有するフッ化ビニリデンポリマー成型体を製造する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、残留分極が $100\text{mC}/\text{m}^2 \sim 130\text{mC}/\text{m}^2$ であり、且つ抗電場が $85\text{MV}/\text{m} \sim 100\text{MV}/\text{m}$ である強誘電性フッ化ビニリデンポリマーフィルムが提供される。

【0009】また、本発明によれば、フッ化ビニリデンポリマーを溶媒に溶解したのちゲル化フィルムを作製し、当該ゲル化フィルムを乾燥したのち、 $100^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ の温度において圧力を加えながら延伸する工程、及び延伸前、延伸時又は延伸後の少なくともいずれかの段階でポーリング処理を行う工程を含むことを特徴とするフッ化ビニリデンポリマー成型体の製造方法が提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の強誘電性フッ化ビニリデンポリマーフィルムは、残留分極が $100\text{mC}/\text{m}^2 \sim 130\text{mC}/\text{m}^2$ 、好ましくは $100\text{mC}/\text{m}^2 \sim 120\text{mC}/\text{m}^2$ であり、且つ抗電場が $85\text{MV}/\text{m} \sim 100\text{MV}/\text{m}$ 、好ましくは $85\text{MV}/\text{m} \sim 95\text{MV}/\text{m}$ である。

【0011】これらの特性は次の方法により求められる。

【0012】まず、両面に電極を取り付けた試料を用意する。試料の大きさ、電極の大きさは特に制限は無いが、電極面積が大きい程、測定時の電流量が大きくなるため測定機器の能力に合わせて電極の大きさの上限が決定される。強誘電性評価の目的のための電極は、具体的には縦横 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 以下、好ましくは $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ 以下の面積の電極で十分である。なお、ここで述べる電極の面積はフィルム性能評価が目的であり、実用上の電極面積は使用条件により適宜設計されるものである。

【0013】強誘電性の評価は、この電極の片側に、厚み当たりの電圧の大きさとしてピーク電圧が $120\text{MV}/\text{m}$ から $160\text{MV}/\text{m}$ の余弦波を与え、この時に反対極に流れる電流を読み取ることにより行うことができる。強誘電性を示す試料であれば、電流はいわゆるコンデンサーと同様に、印加する電圧に対して電流の位相が $+90^\circ$ ずれた

電流が観測される。また、電流値は、分子鎖の双極子の配向が反転する時に大きな電流が瞬間的に流れる他は、微弱な値が観測される。この電流が最大値を示す時に試料に印加した電圧を抗電場の値とし、試料の厚み当たりの電圧として読み取る(単位MV/m)。

【0014】また、印加電圧がゼロ→最大→ゼロ(もしくは、ゼロ→最小→ゼロ)の間に流れた電流量の収支(一方向に流れた電流の合計から反対方向に流れた電流の合計を引いた値)を残留分極量として電極面積当たりの値で求める(単位mC/m²)。このような残留分極及び抗電場の特性を有する強誘電性フッ化ビニリデンポリマーフィルムは、後に述べる方法等によって製造することができる。

【0015】本発明の強誘電性フッ化ビニリデンポリマーフィルムの形状は、特に限定されず、円形、矩形、テープ状、又はその他の任意の多角形の形状とすることができる。その厚み方向に沿った面で切断した断面の形状は通常、楕円形又は矩形等とすることができる。また、細長く断面が円又はそれに近い形状である繊維状の形状であってもよい。また、広げると網のような形状となるように、後述する延伸の方向等の一定の方向に機械的に割れ目を入れるスプリット処理が施された形状も好適である。

【0016】本発明の強誘電性フッ化ビニリデンポリマーフィルムの厚さは、使用目的に応じて適宜調節することができるが、通常0.1μm~10mm、好ましくは0.5μm~5mm程度の範囲とすることができる。

【0017】本発明の強誘電性フッ化ビニリデンポリマーフィルムは、メモリー材料、各種センサー素子、音響素子、レゾネーター等として使用することができる。

【0018】本発明のフッ化ビニリデンポリマー成型体の製造方法では、まず、フッ化ビニリデンポリマーを溶媒に溶解する。

【0019】原料として使用する前記フッ化ビニリデンポリマーは、ホモポリマーが望ましい。前記ホモポリマーとしては、重合過程で生じるモノマーの異常結合、すなわち、頭-頭結合や尾-尾結合と呼ばれているものが、モノマーの結合全体の10%以下であるものが、得られる成型体の性能を十分に発現することができるため好ましい。異常結合を10%を超えて含むポリマーは、優れた強誘電性を発現するβ型結晶の形成を阻害するため好ましくない。

【0020】前記フッ化ビニリデンポリマーの分子量は、特に制限はないが、ジメチルホルムアミド溶液30℃で測定した固有粘度が0.50~5.0dl/g、特に0.60~3.0dl/gとなる分子量のものが好ましい。

【0021】原料として使用する前記フッ化ビニリデンポリマーの形態は特に限定されず、パウダー、顆粒、ペレット等いずれの形態のものでも使用できる。

【0022】前記フッ化ビニリデンポリマーを溶解する

ための溶媒としては、ポリマーを実質的に溶解させるものであれば何れでもよい。具体的には、無水酢酸、アセトン、アセトフェノン、アセチルアセトン、ベンズアルデヒド、ベンジルアミン、ブチルアセテート、クロロホルム、シクロヘキサノン、ジブチルフタレート、ジブチルアミン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルアミン、ジメチルアニリン、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、エチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミン、プロピルアミン、ピリジン、テトラヒドロフラン、3-ペンタノン、2-ブタノン、N-メチルホルムアミド、その他極性の高いケトン類若しくはエーテル類、又はこれらの混合物を溶媒として使用することができる。なかでも、後の乾燥工程を容易にするため、沸点の低い溶媒を使用することが好ましい。

【0023】前記フッ化ビニリデンポリマーを前記溶媒中に溶解する際の濃度は、原料のフッ化ビニリデンポリマーの分子量、溶媒の種類、後述するのゲル化処理の条件、延伸の条件、又はポーリング処理の条件等により適宜選択でき、特に限定されないが、下限は通常10質量%以上、好ましくは12質量%以上、より好ましくは15質量%以上が望ましい。また上限は特に限定されないが通常70質量%以下、好ましくは50質量%以下が望ましい。溶解の状態は、フッ化ビニリデンポリマーが溶媒に溶けて均質な溶液となれば良く、使用する溶剤との組み合わせで最適溶解条件は異なるものの、特に温度や時間に制限はない。強いて好ましい条件は、温度が通常10~160℃、さらに好ましくは50℃~150℃である。溶解時間は、溶解性の強い溶剤を使用すれば短時間で済むが、一般的に溶液を目視で均質になったのを確認してから通常5~60分間、好ましくは10~40分間行うことにより十分な溶解が得られる。

【0024】また、溶解する段階で、本発明の目的を損なわない範囲で、加工後の樹脂の劣下を防止する目的や他の目的で酸化防止剤等の任意の添加剤を添加しても良い。前記酸化防止剤としては、ポリオレフィン樹脂やエンジニアリングプラスチック等に使用されている一般のものを使用することができる。具体的には、ヒンダードフェノール系化合物、リン系化合物、ヒドラジン系化合物、硫黄系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾエート系化合物、又はこれらの混合物等の酸化防止作用を有するものを挙げることができる。これらの添加剤の添加量は、特に限定されないが、フッ化ビニリデンポリマーに対し、通常3質量%以下、好ましくは0.01~3質量%、さらに好ましくは、0.05~2質量%の割合で添加することができる。

【0025】次に、このようにしてフッ化ビニリデンポリマーの溶液を調製した後、ゲル化フィルムを作製する。ゲル化フィルムの作製は、通常当該溶液をゲル化処理することにより行うことができる。

【0026】前記ゲル化処理は、溶解しているフッ化ビニリデンポリマーがゲル状で発現する処理であるかぎり特に限定されない。具体的な処理方法としては、例えば冷却による方法が挙げられる。この方法においては、ゲル化温度は、使用した溶媒とポリマー濃度により適宜最適条件が異なるが、一般に、できる限り低温に短時間で冷却、好ましくは急冷して、結晶の形成を極力抑えてゲル状態へ変化させることが望ましく、冷却速度は通常30～300℃/分、好ましくは50～200℃/分程度が望ましい。冷却する手段は特に限定されず、何れの冷媒をも用いることができるが、扱い安さ等を考慮して、液体窒素、あるいは、ドライアイス+メタノール、ドライアイス+アセトン等の冷媒を好ましく使用できる。これらの冷媒の具体的な温度としては、0℃以下、好ましくはマイナス30℃以下、より好ましくはマイナス50℃以下を挙げることができる。ゲル化フィルムを形成する操作としては、典型的には、上述の温度の冷媒に冷却したゲル化容器に溶液を流し込み、溶液を冷却しゲル化温度に至らしめゲル状物とする操作方法が例示される。なお、前記ゲル化容器は、ゲル状物の形状を決めるものであり、底面が円形、矩型、その他任意の多角形の形状である容器を使用できる。深さは、ポリマー溶液を流し込んだ後、溶液がこぼれない深さであればよい。工業規模の装置においてはその規模、形状は限定されない。

【0027】前記冷却法の他のゲル化処理の方法としては、フッ化ビニリデンポリマーの貧溶媒を前記溶液に混合してフッ化ビニリデンポリマーのゲル状物を析出させる方法を挙げることができる。前記析出のための貧溶媒としては、その取り扱い易さの観点からアルコール系のものが好ましく、その中でも、後述する乾燥処理を考慮すると低沸点のものがより好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール等を挙げることができる。

【0028】また、連続的にゲル化フィルムを作製する方法として、上述ポリフッ化ビニリデン溶液を、Tダイを具備した押し出し機を用い、フィルム状に押し出し、次いで、Tダイ出口直下に配置した前記貧溶媒の槽に落とし込んでゲル化フィルムを得ることができる。

【0029】さらに、ゲル化処理の方法として、前記冷却法と前記貧溶媒を適用する方法とを組み合わせることもできる。

【0030】上記各種の方法で得られたゲル化フィルムは、そのまま後述する乾燥の工程に供してもよいが、以下に述べる洗浄工程を行ってから乾燥に供すると、後に行う乾燥を短時間で行うことが可能となる。

【0031】洗浄工程とは、メタノール、エタノール等の、フッ化ビニリデンポリマーに対しての貧溶媒中に上述ゲル状物を浸す、あるいは、ゲル状物に対し貧溶媒を噴霧や滴下することにより、溶解に使用した溶媒を貧溶媒と置き換える操作を意味する。具体的な操作の条件

は、原料のフッ化ビニリデンポリマーの分子量、ゲル形成時の溶液濃度、溶媒と貧溶媒の種類等に応じて適宜選択することができる。例えばゲル状物を貧溶媒に浸す場合、通常5分以上浸せきを行い、貧溶媒の交換を2度以上行うことが好ましい。また、連続して貧溶媒を噴霧、滴下する場合、3分以上連続して行うことが好ましい。また、この工程は、溶液形成時の溶媒が完全に除去していることを必須条件としない。

【0032】本発明のフッ化ビニリデンポリマー成型体の製造方法では、次に形成されたゲル化フィルムを乾燥し、乾燥化物を得る。この乾燥も特に制限はないが、ゲル状で溶剤を大量に含んだまま減圧乾燥等を行うと試料が収縮し、意図した寸法の試料を得ることができないおそれがあるため、常圧下で十分に乾燥後、減圧乾燥する方法が好ましい。また、乾燥を容易にするために、ポリマーに対する貧溶媒であり且つ沸点の低い溶剤で前記洗浄工程を行った後に、常圧乾燥そして減圧乾燥の順に処理することも好ましい。

【0033】乾燥が十分に行われたかどうかの確認は、特に限定されないが通常以下のようにして行うことが望ましい。乾燥過程の試料から約5mm角の四角形の薄片を切り出し、室温、1Pa以下の減圧下で6時間乾燥処理を行い、この乾燥処理前後の質量変化が0.1%以下であれば、乾燥処理完了と見なすことができる。

【0034】このようにして得られた乾燥化物の形状は、前記ゲル化容器を用いた場合であればその底面の形状に応じて定まる。また、工業的には連続したフィルムとして巻取することもできる。厚みは、必要とする延伸処理後の成型体の厚みに応じて適宜調節することができるが、通常0.1μm以上10mm以下であり、好ましくは、0.5μm以上5mm以下である。

【0035】次いで、得られた前記乾燥化物を、特定の温度において圧力を加えながら延伸し、延伸体を得る。

【0036】延伸の際の前記特定の温度は、100℃以上130℃以下、好ましくは105℃以上125℃以下である。130℃を超える温度で延伸を行うと、分子の運動性が高く延伸を行う際に発生する応力が低くなり、分子鎖の配向は行われるものの、強誘電性を発現するβ型結晶の形成が不十分となる。また、100℃未満で延伸を行うと、分子の運動性が低いため延伸時に発生する応力が極度に高まり、延伸が困難となり、延伸できたとしても強誘電性の発現に必要なβ型結晶の形成が不十分となる。

【0037】前記延伸の方法としては、いずれの公知の方法をも使用することができる。例えば、引張り延伸法、固相共押し出し法又はロール圧延法等の方法を用いることができるが、これらのうち固相共押し出し法又はロール圧延法が、引張り延伸法より高い強誘電性を示す成型体を得やすいため好ましい。

【0038】前記固相共押し出し法は、例えば、末端にダ

イスを取り付けた固相押出し装置のシリンダーに、前記乾燥化物を、他の樹脂から製造されたシート又はビレットの間に挟んで押出すことにより行うことができる。前記他の樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン若しくはポリ-4-メチル-1-ペンテン等のポリオレフィン、前記乾燥化物とは別に用意されたPMD樹脂、又はその他のフッ素樹脂等の樹脂を挙げることができる。固相共押出しに用いるダイスの形状は、円形、楕円形、矩形その他任意に選択することができ、通常は入り口側の断面積よりも出口側の断面積の方が小さくなっているダイスが使用される。ダイスの大きさにも特に制限はないが、通常はダイス入り口側の直径若しくは対角線の長さが5~100mm、好ましくは5~50mmの範囲のものを

用いることができる。押出し圧力は、押出しの変形比の大きさによって適宜変化するものであるが、通常0.1MPa~300MPa、好ましくは1MPa~100MPaの範囲とすることができる。

【0039】前記固相共押出し法における押出し比（延伸比）（延伸前試料表面に記した標線間の距離の変化の割合、すなわち、延伸後の標線間距離／延伸前の標線間距離）は、原料フッ化ビニリデンポリマーの製法、分子量及び分子量分布等に応じて、またゲル化フィルム作製時のポリマー濃度、溶媒、溶解温度、溶解時間及びゲル化温度等に応じて、さらに使用するダイスの形状及び大きさ等に応じて適宜選択される。一般に、押出し比の下限は1.2倍、好ましくは1.5倍とすることができる。上限は特に限定されないが、押出し比を大きくするには大きな押出し圧力が必要なので、通常は押出し比50倍以下、好ましくは30倍以下で行うことができる。

【0040】押出し速度は適宜選択できるが、通常0.1mm/分~1m/分、好ましくは1mm/分~500mm/分の範囲で選ぶことができる。もちろん、共押出に先立ち、予め乾燥化物をスリットし、スリットしたものを固相共押出しに供しても良い。固相共押出しされた延伸体の形状は、ダイス形状や共押出しの方法で決まり、テープ状、繊維状、又はその他任意のフィルムの形状とすることができ、通常その断面形状は、円形、楕円形又は矩形等とすることができる。

【0041】一方、前記ロール圧延法は、通常、先に述べた乾燥化物を、等速あるいは異なる周速度の少なくとも2本の圧延ロールに供給し、これらに挟んで圧延することにより行うことができる。圧延による乾燥化物の変形比は広く選択することができ、圧延効率（圧延後の長さ／圧延前の長さ）で示せば、その下限は通常1.2倍、好ましくは1.5倍が望ましく、上限は通常30倍以下、好ましくは20倍以下が望ましい。また、圧延に際してロール表面温度を前記特定の温度とすることにより、前記乾燥化物を前記特定の温度において圧延することができる。圧延速度は適宜選択できるが、通常は0.1~100m/分、好ましくは0.2m/分~50m/

分の範囲で選ぶことができる。ロール圧延された延伸体の形状は、テープ状、又はその他任意のフィルム形状とすることができ、その横断面は楕円形、矩形等任意の形状とすることができる。また、1度のロール圧延操作で所望の形状としてもよく、複数回多段階に操作を行って所望の形状としても良い。

【0042】本発明のフッ化ビニリデンポリマー成型体の製造方法は、前記溶解、ゲル化フィルム作製、乾燥、及び延伸等の工程に加えて、必須の工程として、延伸前、延伸時又は延伸後の少なくともいずれかの段階でボーリング処理を行う工程を含む。

【0043】前記ボーリング処理は、前記ゲル化フィルムが作製されてから以降のいずれの段階で行ってもよい。つまり、前記ボーリング処理は、作製された直後の前記ゲル化フィルム、洗浄された前記ゲル化フィルム、若しくは前記乾燥化物等の延伸前のもの（典型的には乾燥化物）、又は前記延伸体のいずれに対して行ってもよく、また、前記乾燥、延伸等の処理を行いながら同時に行ってもよく、連続式でも回分式でも良い。

【0044】前記ボーリング処理の方法としては、本発明の目的を達成するものである限り特に限定されなく、公知の方法を使用することができる。具体的には、ボーリングされる試料の両面に電極を取付け電圧を印加する方法、又はコロナ放電若しくはグロー放電により電圧を印加する方法等が挙げられる。電圧を印加する方向は、ボーリング処理されるフィルムの厚み方向等、又は繊維状の形状であれば長さ方向に垂直な任意の方向等とすることができる。

【0045】試料表面に電極を取付け電圧を印加する方法において、印加する電圧は、直流電圧、交番電圧のいずれでも良い。直流電圧の場合、厚み当たりの値として電圧の下限は通常50MV/m以上、好ましくは70MV/m以上であり、上限は通常200MV/m以下、好ましくは180MV/m以下とすることが望ましい。印加時間はフィルムを構成するポリマー内部のβ型結晶に双極子の配向が得られる時間であれば良く、通常5分間~3時間、好ましくは10分間~2時間が望ましい。

【0046】また、交番電圧の場合、ピーク電圧の厚み当たりの値としての電圧の下限は通常50MV/m以上、好ましくは70MV/m以上であり、上限は通常200MV/m以下、好ましくは180MV/m以下とすることが望ましい。印加時間は、直流電圧の場合と同様成型体を構成するポリマー内部のβ型結晶に双極子の配向が得られる時間であれば良く、通常5分間~3時間、好ましくは10分間~2時間が望ましい。交番電圧は、余弦波形、矩形波形、あるいは階段波形等のいずれでもよい、交番電圧の正負の反転周波数は特に制限は無いが、効率よくボーリング処理を行うためには、0.01~100Hz、好ましくは0.05~50Hzの交番電圧を継続して印加して処理を行うことが望ましい。さらに、ボーリング処理を効

率良く行う目的で試料を暖めながら行うこともできる。この時の試料表面温度は通常50℃～150℃、好ましくは70℃～130℃が望ましい。

【0047】また、前記コロナ放電の方法は、特に限定されなく、公知の何れの方法でもよいが、照射エネルギー量は通常100W以上、好ましくは200W以上が望ましい。上限は限定されないが、試料表面において試料自身の分解や劣下が起こらない範囲が望ましい。

【0048】また、電極を取付けての電圧印加処理、又はコロナ放電による電圧印加処理等はそれぞれ単独でも目的の強誘電性フッ化ビニリデンポリマーフィルムを得ることができるが、これらの処理を2種類以上組み合わせて行うことも可能である。また、それぞれの処理を行う順番は任意に選択することができる。

【0049】本発明のフッ化ビニリデンポリマー成型体の製造方法は、前記溶解、ゲル化フィルム作製、乾燥、延伸、及びポーリング処理の工程を必須の工程として含むが、これらに加えて、成型体内部の結晶性を高めより高い強誘電性を示すように熱処理を行うこともできる。前記熱処理は、ポーリング処理の前後を問わず、前記ゲル化フィルムが作製されてから以降のいずれの段階で行ってもよい。前記熱処理の条件は、前記目的を達成するものである限りいずれの方法を用いて熱処理を行っても良い。この熱処理の効果は、X線等を用いて直接的に定量評価できるものではないが、熱処理後の成型体において強誘電性が向上するだけでなく、長期的な性能の安定性、並びに高温下での強誘電性の維持等に効果がある。

【0050】この熱処理は、具体的には例えば以下に示す方法で行うことができる。処理温度は、被処理物が実質的に融解しない温度であれば、被処理物の融点に近い温度の方が好ましい。具体的には、室温以上且つ被処理物の実質的な融点以下、好ましくは、50℃以上且つ被処理物の実質的な融点以下、さらに好ましくは、70～170℃が望ましい。この熱処理に供する時間は、特に限定されないが、通常処理温度が高い程短時間でその効果を期待できる。具体的には、5分間～10時間、好ましくは10分間～5時間、より好ましくは20分間～3時間が望ましい。

【0051】加熱手段は、特に限定されず、具体的には、熱風高温槽、赤外線、遠赤外線、マイクロ波、超音波、電磁波等を照射する方法、スチームあるいは加熱オイルにより昇温された熱板あるいは熱ロールへの接触法、あるいは、前述の貧溶媒やシリコンオイルの加熱された液体に浸せきする方法を好ましく使用できる。

【0052】また、被処理物の熱劣化を最小限にとどめるために、窒素、アルゴン等の不活性ガス中での処理も好ましく行うことができる。

【0053】また、熱処理にあたり被処理物が熱収縮を起こす場合があるが、本発明の製造方法においては、用いた原料の種類、溶媒の種類、溶解温度、溶液温度、ゲ

ル化方法、ゲル化温度、遠心方法、ポーリング方法、ポーリング条件、被処理物の形態等により、この熱処理を被処理物に張力を与えながら処理する、あるいは、無緊張下での処理をするか等の判断をしつつ行うことが望ましい。

【0054】本発明の製造方法によれば、残留分極が好ましくは100mC/m²～130mC/m²、さらに好ましくは100mC/m²～120mC/m²であり、且つ抗電場が好ましくは85MV/m～100MV/m、さらに好ましくは85MV/m～95MV/mであるフッ化ビニリデンポリマー成型体を得ることができる。

【0055】前記成型体は、前記工程により、又は前記工程に加えて、前記ゲル化フィルムが作製されてから以降のいずれかの段階において適宜形状を成型する工程を行うことにより、任意の形態とすることができる。前記成型体の形態は、特に限定されないが、通常フィルム状とすることができる。前記フィルムは、円形、矩形、テープ状、又はその他の任意の多角形の形状とすることができる。その厚み方向に沿った面で切断した断面の形状は通常、楕円形又は矩形等とすることができる。また、細長く断面が円又はそれに近い形状である繊維状の形状であってもよい。また、広げると網のような形状となるように、後述する延伸の方向等の一定の方向に機械的に割れ目を入れるスプリット処理が施された形状も好適である。

【0056】前記成型体をフィルム状とした場合の厚さは、使用目的に応じて適宜調節することができるが、通常0.1μm～10mm、好ましくは0.5μm～5mm程度の範囲とすることができる。

【0057】前記成型体は、メモリー材料、各種センサー素子、音響素子、レゾネーター等として使用することができる。

【0058】

【発明の効果】本発明の強誘電性フッ化ビニリデンポリマーフィルムは、従来にない高い残留分極及び抗電場の値を有するフッ化ビニリデンポリマーフィルムであるので、高い検出能力及び信頼性を有するセンサー素子として使用することができる。また、メモリー素子として使用した場合、抗電場の値が大きいため、外部から受ける電場に対しての耐性が高く信頼性及び耐久性等の高い素子として使用することができる。また、その他音響素子等の各種の用途に好適に用いることができ有用である。

【0059】本発明の製造方法は、高い残留分極及び抗電場の値を有するフッ化ビニリデンポリマー成型体を簡便に製造することができるので、高い検出能力及び信頼性を有するセンサー素子、外部から受ける電場に対しての耐性が高く信頼性及び耐久性等の高いメモリー素子、又は音響素子等の用途に好適に用いることができる成型体の製造方法として有用である。

【0060】

【実施例】以下に、実施例を示して本発明をさらに詳述するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0061】

【実施例1】フッ化ビニリデンホモポリマー（市販品、以上結合含有量3%以下、ジメチルホルムアミド溶液で30℃測定した固有粘度1.30dl/g）のパウダー試料を約1g秤取り、酸化防止剤（イルガノックスLC20（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製））約3mgとシクロヘキサノン約6mlとともに80℃のオイルバス中で溶解を行った。目視により均質になったのを確認後、さらに10分間溶解し15%濃度の溶液を得た。この溶液を直ちに直径100mmの円形金属製シャーレに流し込み、ドライアイス+メタノール系の冷媒（-70℃）を用いて30分間冷却しゲル化物を得た。その後、このゲル化物をメタノールでシクロヘキサノンが完全に置換されるまで繰り返し洗浄した。

【0062】洗浄後ゲル化物を濾紙に挟み込み室温において常圧乾燥させ、さらに減圧乾燥を行うことによって直径90mm、厚み100μmの乾燥ゲル化フィルムを得た。これを長さ50mm、幅18mmの短冊状に切り出した後、別に用意したポリ-4-メチル-1-ペンテンのピレットに挟み込み110℃で固相共押出しを行った。この時、長さ方向に8倍の押出しが行われ、ピレットに挟み込まれている試料を取り出したところ、厚み30μmのフィルム状押出し物を得た。

【0063】この押出し物（幅約7.5mmのフィルム状）の両面の同じ場所に、幅約5mm長さ10mmの大きさに金を蒸着させて電極とした。この電極にリード線を取り付け、周波数0.1Hz、交番電圧±4.8kV（試料厚み当たりのピーク電圧±160MV/m）で10分間ボーリング処理を行った。このボーリング処理の最後に得た印加電圧値と電流量の値をもとにして、ピーク電圧±160MV/mにおけるD-Eヒステリシス曲線を求めた。この曲線から残留分極と抗電場を求めたところ、それぞれ103mC/m²と87MV/mであった。

【0064】

【実施例2】実施例1で使用したものと同一フッ化ビニリデンホモポリマーのパウダー試料を1g秤取り、酸化防止剤（イルガノックスLC20）約3mgとジメチルホルムアミド約7mlとともに80℃のオイルバス中で溶解を行った。目視により均質になったのを確認後、さらに15分間溶解し12.5%濃度溶液を得た。この溶液*

＊を直ちに直径100mmの円形ガラス製シャーレに流し込み、0℃の氷中で冷却するとともにこの溶液にメタノールを加えて30分間放置することによってゲル状析出物を得た。このゲル状物をメタノールでジメチルホルムアミドが完全に置換されるまで繰り返し洗浄した。洗浄後ゲル化物を濾紙に挟み込み室温において常圧乾燥させ、さらに減圧乾燥を行うことによって直径90mm、厚み120μmの乾燥ゲル化フィルムを得た。これを長さ50mm、幅18mmの短冊状に切り出した後、別に用意したポリ-4-メチル-1-ペンテンのピレットに挟み込み120℃で固相共押出しを行った。この時、長さ方向に8倍の押出しが行われ、ピレットに挟み込まれている試料を取り出したところ、厚み35μmのフィルム状の押出し物を得た。

【0065】この押出し物を実施例1と同様に電極を取り付け、周波数0.1Hz、交番電圧±5.6kV（試料厚み当たりのピーク電圧±160MV/m）で10分間ボーリング処理を行った。このボーリング処理の最後に得た印加電圧値と電流量の値をもとにして、ピーク電圧±160MV/mにおけるD-Eヒステリシス曲線を求め、残留分極と抗電場を求めたところ、それぞれ102mC/m²と87MV/mであった。

【0066】

【比較例1】実施例1で用いた条件の中で、溶液濃度を10%、ゲル化温度を0℃氷中とした他は実施例1と同様に溶解、ゲル化、洗浄及び乾燥を行うことによって、直径90mm、厚み50μmの乾燥ゲル化フィルムを得た。このフィルムを長さ50mm、幅18mmの短冊状に切り出した後、別に用意したポリ-4-メチル-1-ペンテンのピレットに挟み込み160℃で固相共押出しを行った。この時、長さ方向に8倍の押出しが行われ、ピレットに挟み込まれている試料を取り出したところ、厚み20μmのフィルム状押出し物を得た。

【0067】この押出し物を実施例1と同様に電極を取り付け、周波数0.1Hz、交番電圧±3.2kV（試料厚み当たりのピーク電圧±160MV/m）で10分間ボーリング処理を行った。このボーリング処理の最後に得た印加電圧値と電流量の値をもとにして、ピーク電圧±160MV/mにおけるD-Eヒステリシス曲線を求め、残留分極と抗電場を求めたところ、それぞれ90mC/m²と50MV/mであった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

F I

B 2 9 L 7:00

31:34

(72)発明者 武藤 明男
神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日本石
油株式会社中央技術研究所内